Über einige Derivate des α- und β-Terpineols.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

Johanna Wolff
aus Kattowitz (O.-S.).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Göttingen 1915.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Oktober 1914.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium zu Göttingen von Pfingsten 1913 bis Herbst 1914 auf Anregung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach ausgeführt.

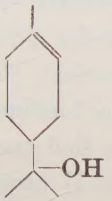
Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Geheimrat Wallach für seine liebenswürdige Unterstützung und Anteilnahme verbindlichst zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548107_0100

Einleitung.

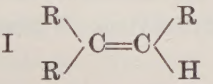
Das α-Terpineol und das β-Terpineol sind isomere ungesättigte Alkohole, die sich durch die Stellung des Hydroxyls und durch die Lage ihrer Doppelbindung unterscheiden:

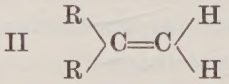


α-Terpineol

β-Terpineol

Das α-Terpineol ist ein Körper vom Typus des Trialkyläthylens (I), das β-Terpineol der eines assymmetrischen Dialkyläthylens (II):

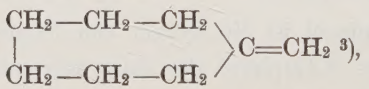




Diese Verschiedenheit inbezug auf die Äthylenbindung der beiden Körper ist von Bedeutung für die Addition von Nitrosylchlorid, d. h. für die Bildung von Nitrosochlorid. Körper vom Typus I addieren mit Leichtigkeit NOCl in der Weise, daß die Nitrosogruppe an das sekundäre C-Atom geht. Es sind daher auch zahlreiche Nitrosochloride vom Typus I bekannt, z. B. das Pinolnitrosochlorid, das Pinennitrosochlorid usw. Das β-Terpineolnitrosochlorid selbst wurde zum ersten Mal 1893 von Wallach und Arny[1]) dargestellt. Dagegen

1) A. 277 [121].

waren, ehe man Versuche über die Addition von NOCl an β-Terpineol anstellte, Nitrosochloride vom Typus II noch nicht erhalten worden, sodaß man annahm, das assymmetrische Bialkyläthylen wäre nicht imstande, NOCl zu addieren. Als daher Stephan und Helle[1]) bei der Einwirkung von NOCl auf β-Terpineol ein kristallinisches Nitrosochlorid erhielten, lag die Vermutung nahe, daß vor der Addition des NOCl eine Umlagerung des β-Terpineols zu Δ3.4Menthenol-1 stattgefunden habe, da dieser Körper den Trialkyläthylentypus aufweist und daher zur Nitrosochloridbildung befähigt ist. Um diese Frage zu klären, untersuchten Wallach und Schmitz[2]) die Umwandlungsprodukte des β-Terpineolnitrosochlorids und kamen dabei zu dem Resultat, daß die NOCl-Anlagerung wirklich an die 8.9-Doppelbindung des β-Terpineols stattgefunden habe. Inzwischen sind auch noch andere Nitrosochloride aus Körpern vom Typus II hergestellt worden, z. B. aus dem Methensuberen:



sodaß nun einwandfrei festgestellt ist, daß auch Körper vom Typus des asymmetrischen Bialkyläthylens Nitrosochloride zu bilden vermögen.

Bei der Untersuchung der Umwandlungsprodukte sowohl aus α-Terpineolnitrosochlorid als auch aus β-Terpineolnitrosochlorid sind interessante Erscheinungen beobachtet worden, die aber zum Teil noch der theoretischen Deutung entbehrten. Mir wurde deshalb die Aufgabe zuteil, diese Verhältnisse zu untersuchen.

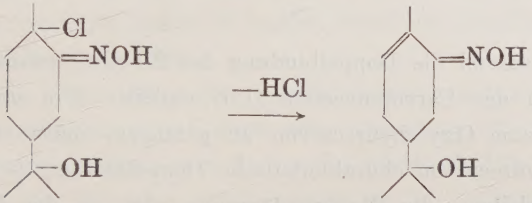
---

1) B. 35[2147].
2) A. 345[127ff.].
3) A. 345[152].

I. Derivate des α-Terpineols.

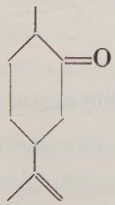
Theoretischer Teil.

Wallach[1]) hat beobachtet, daß durch Einwirkung salzsäureabspaltender Mittel auf α-Terpineolnitrosochlorid ein Δ^6Oxyoxim F 134° entsteht:

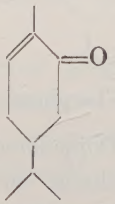


Dieses Oxyoxim kann seinem Bau nach betrachtet werden als ein Derivat sowohl des α-Terpineols als auch des Carvons, nämlich als das Oxim des Oxy(8)Carvotanacetons. Der früher gebräuchliche Name Oxybihydrocarvoxim für das Oxyoxim ist aus folgenden Gründen nicht ganz zutreffend:

Bihydrocarvon und Carvotanaceton sind isomere einfach hydrierte Derivate des Carvons, die sich durch die Lage der Doppelbindung unterscheiden:



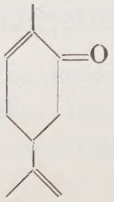
Bihydrocarvon



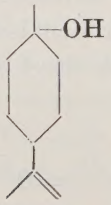
Carvotanaceton.

1) A. 291 347.

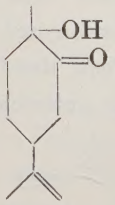
Denkt man sich in ihnen ein H durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so erhält man das Oxy-Bihydrocarvon bezw. das Oxy-Carvotanaceton. Der Ersatz des Wasserstoffs durch Hydroxyl kann praktisch so geschehen, daß man in dem Keton, welches eine Doppelbindung mehr enthält als das Bihydrocarvon und das Carvotanaceton, eine Doppelbindung durch Wasseranlagerung löst. Dieses zweifach ungesättigte Keton ist das Carvon:



welches sowohl die Doppelbindung des Bihydrocarvons (8,10) als auch des Carvotanacetons (1,6) enthält. Um von dem Carvon zum Oxybihydrocarvon zu gelangen, müßte die für das Bihydrocarvon charakteristische Doppelbindung (8,10) erhalten bleiben, die Wasseranlagerung also an der Doppelbindung (1,6) stattfinden. Da das Hydroxyl immer die Stellung am tertiären C-Atom bevorzugt, würden wir dabei das Oxy(1)Bihydrocarvon, also ein Derivat des β-Terpineols, erhalten:



β-Terpineol

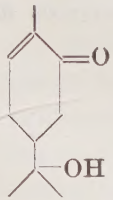


Oxy(1)Bihydrocarvon

Da aber die Doppelbindung (1,6) viel schwerer löslich ist als die der Seitenkette, so findet die Wasseranlagerung an Carvon nicht in der oben geschilderten Weise statt, sondern die Doppelbindung (8,10) wird gelöst und das Hydroxyl geht

an (8). Man erhält also ein Keto-Derivat des α-Terpineols, nämlich das Oxy(8)Carvotanaceton:

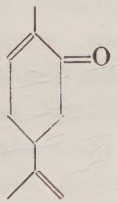
α-Terpineol



Oxy(8)Carvotanaceton

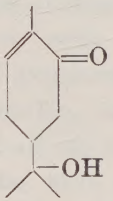
Das Oxim dieses Oxy(8)Carvotanacetons ist identisch mit dem aus α-Terpineolnitrosochlorid durch Salzsäureentziehung gewonnenen Oxyoxim F 134°. Diese beiden identischen Oxyoxime werde ich daher in meiner Arbeit als Oxy(8)Carvotanacetonoxim bezeichnen.

Die Darstellung des Oxy(8)Carvotanacetonoxims durch Wasseranlagerung an Carvon und Oximierung des erhaltenen Oxyketons gelang zuerst Rupe und Schlochoff[1]):



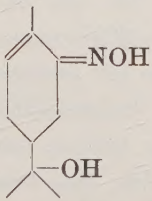
Carvon

→



Oxy(8)Carvotanaceton

→



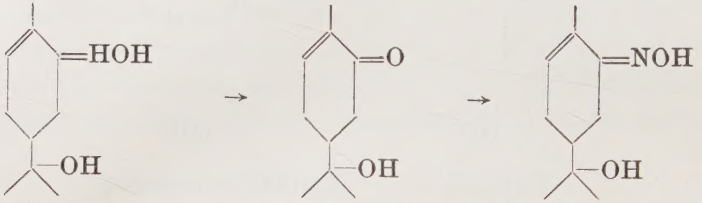
Oxy(8)Carvotanacetonoxim

Sie erhielten dabei aus dem d-Carvon das d-Oxy(8)Carvotanacetonoxim F 114—114,5°.

Eine andere ebenfalls vom Carvon ausgehende Darstellungsart des Oxy(8)Carvotanacetonoxims ist die Oxydation von Pinolhydrat und Oximierung des entstandenen Oxyketons. Diese Methode, die zuerst von Wallach[2]) entdeckt worden

1) B. 28[1774].
2) A. 291[355].

ist, weist schon auf den Zusammenhang des Oxy(8)Carvotanacetons und seiner Derivate mit der Pinolhydratgruppe hin, von dem unten noch die Rede sein wird:



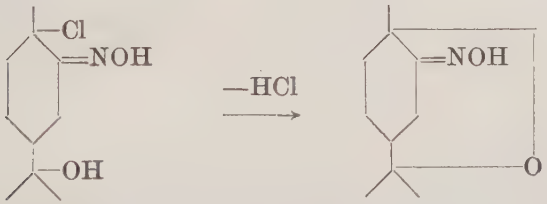
Pinolhydrat — Oxy(8)Carvotanaceton — Oxy(8)Carvotanacetonoxim.

Die Doppelnatur des Oxy(8)Carvotanacetonoxims als Carvonderivat und als α-Terpineolderivat geht daraus hervor, daß es bei der Abwandlung des α-Terpineols in Carvon, die Wallach[1]) im Jahre 1896 ausführte und damit die Lage der Äthylenbindung im α-Terpineol festlegte, ein wichtiges Zwischenprodukt bildete.

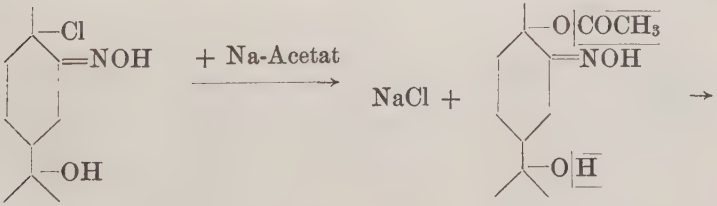
Da mir die Aufgabe gestellt war, das Verhalten des Oxy(8)Carvotanacetonoxims näher zu untersuchen, wiederholte ich zunächst den erstgenannten Wallachschen Versuch der Salzsäureabspaltung aus α-Terpineolnitrosochlorid und zwar bediente ich mich dabei des Na-Methylats. Dabei zeigte es sich, daß diese Reaktion nicht sehr glatt verläuft, denn ich erhielt statt des kristallisierten Oxyoxims stets nur eine ölige Substanz, die nach der Destillation im Vakuum spröde und glashell wurde, sich aber nicht umkristallisieren ließ. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich so zu erklären, daß das Oxyoxim durch ein weiter unten beschriebenes Isomeres, das Cineoloxim, verunreinigt war. Erst als durch eine besondere Reinigungsmethode, die im experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben ist, diese zweite Komponente entfernt wurde, erhielt ich das kristallinische Oxyoxim F 134°.

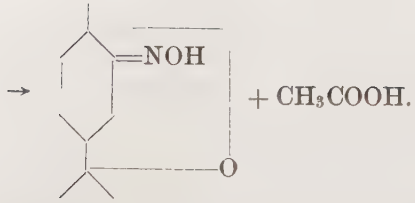
1) A. 291 346 ff.

Da sich also diese Methode der Salzsäureabspaltung nicht als vorteilhaft erwiesen hatte, brachte ich statt des Na-Methylats andere Mittel zur Einwirkung auf das α-Terpineolnitrosochlorid, zum Beispiel Na-Acetat, eine Methode, die zum Zweck der Salzsäureentziehung erst in späterer Zeit von Wallach vorgeschlagen ist. Das Resultat war überraschend, denn ich erhielt in guter Ausbeute einen Körper, dessen Eigenschaften vollständig von denen des gesuchten Oxyoxims abwichen. Sein Schmelzpunkt betrug 139°. Eine Mischprobe mit dem durch Na-Methylat gewonnenen Oxyoxim zeigte starke Schmelzpunktsdepression. Da seine Zusammensetzung dieselbe war wie die des Oxyoxims, so mußten die beiden Körper isomer sein. In dem α-Terpineolnitrosochlorid ist nun aber außer dem in (6) stehendem Wasserstoffatom, welches durch die Nähe des Chlors beweglich gemacht wird, nur noch das der OH-Gruppe in (8) reaktionsfähig, die Salzsäureabspaltung mit Na-Acetat konnte also nur im Sinne der folgenden Gleichung stattgefunden haben:

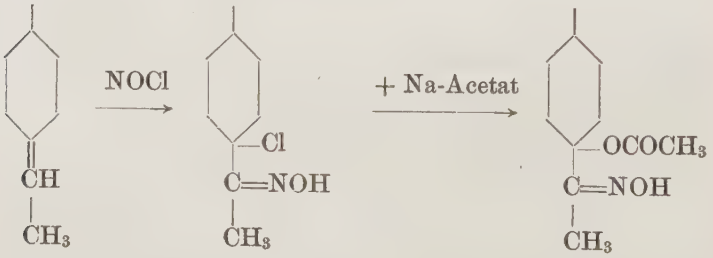


Man kann dabei folgenden Reaktionsverlauf als wahrscheinlich annehmen:





also Ersatz des Chlors durch Acetoxyl und darauffolgende Abspaltung von Essigsäure. Diese Reaktionsfolge setzt als Zwischenprodukt die Existenz einer Acetoxylverbindung voraus, welche sich in diesem Falle nicht isolieren ließ. In anderen Fällen ist es jedoch gelungen, z. B. liefert das Nitrosochlorid des Methyl(1)äthyliden(4)cyklohexan bei der Einwirkung von Na-Acetat eine wohlkristallisierte, bei 111—112° schmelzende Acetoxylverbindung[1]):

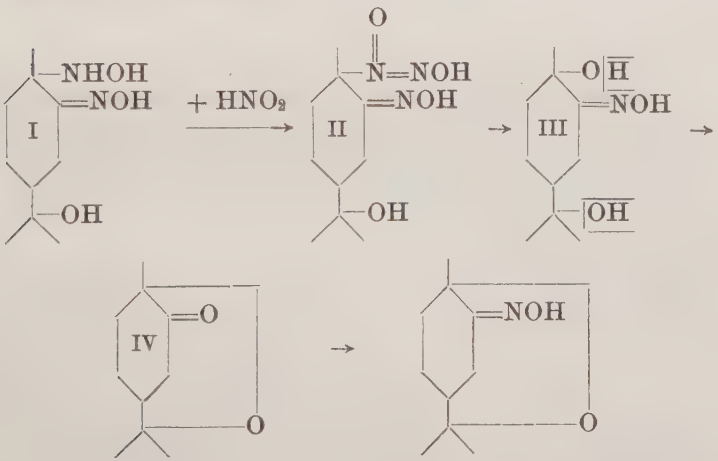


Wir dürfen also in analoger Weise auch bei dem Übergang von α-Terpineolnitrosochlorid in das Ketoxim das Vorhandensein dieser Zwischenverbindung voraussetzen, die jedoch in diesem Fall so unbeständig ist, daß sie sich sofort in das Ketoxim und Essigsäure zerlegt.

Der neu entstandene Körper ist also ein Derivat des Cineols:

1) A. 374[205].

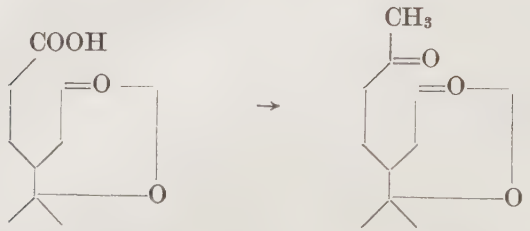
nämlich dessen Ketoxim. Dieses ist schon von G. Cusmano und A. Linari[1]) aus α-Terpineolnitrosochlorid, aber auf anderem Wege, hergestellt worden. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf α-Terpineolnitrosochlorid entsteht ein Hydroxylaminoxim (I), welches bei der Einwirkung von salpetriger Säure das zugehörige Isonitramminoxim (II) liefert. Dieses bildet beim Erhitzen mit Wasser auf 100° ein Oxim (III). Unter Einwirkung von Wasser findet Ringschließung statt, und man erhält ein Keton (IV), welches mit Hydroxylamin das obengenannte Ketoxim liefert:



Aus diesem Reaktionsverlauf ist ersichtlich, daß die oben beschriebene Methode der Darstellung des Cineoloxims die Cusmanosche an Einfachheit übertrifft.

1) C. 1912 I [1012].

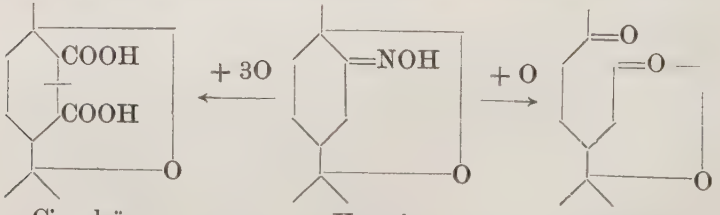
Zur Identifizierung wurde das Ketoxim der Oxydation unterworfen. Cusmano erhielt bei der Oxydation mit Permanganat zwei Produkte, nämlich Cineolsäure und ein Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$, welches Tiemann und Semmler[1]) bezeichnen als ein Methylketon, welches sich von einer homologen Terpenylsäure ableitet:



Homoterpenylsäure Ketolakton

Dieses Ketolakton, welches Wallach[2]) bei der Oxydation von α-Terpineol erhielt, diente in der Terpenchemie wegen seiner guten Kristallisationsfähigkeit und seines scharfen Schmelzpunktes schon häufig zu Identifizierungen.

Die Resultate, welche ich bei der Oxydation des aus α-Terpineolnitrosochlorid mit Na-Acetat gewonnenen Ketoxims erzielte, stimmten mit den Cusmanoschen Versuchen vollkommen überein. Die Oxydation verlief in folgenden Phasen:



Cineolsäure Ketoxim Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$

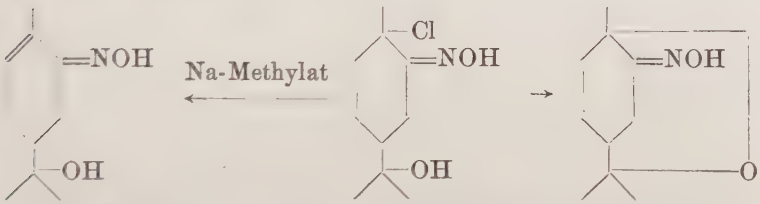
Die Oxydation mit Salpetersäure ergab Oxalsäure. Bei

1) B. 28[1780].
2) A. 275[150].

der Einwirkung von Mineralsäuren auf das Ketoxim erhielt ich wie Cusmano das Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$, welches auch bei der Oxydation mit CrO_3 entstanden war.

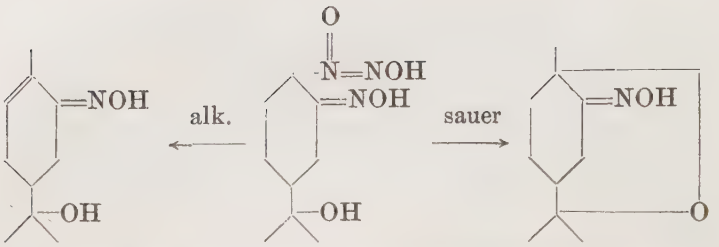
Die Identität des Cusmanoschen Cineolketoxims mit dem von mir durch Einwirkung von Na-Acetat auf α-Terpineolnitrosochlorid gewonnenen Ketoxim kann also als erwiesen gelten.

Daraus ergibt sich die Tatsache, daß die Natur des Abspaltungsmittels einen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ausübt. Durch Einwirkung von Na-Methylat auf α-Terpineolnitrosochlorid erhält man einen seiner Struktur nach zum Carvon gehörigen Körper, durch Einwirkung von Na-Acetat ein Cineolderivat:



Auch bei einem anderen α-Terpineolderivat ist diese Abspaltungsmöglichkeit nach zwei Richtungen beobachtet worden. Wie erwähnt, bildete bei der Cineolketoximdarstellung nach Cusmano[1]) das Isonitramminoxim ein Zwischenprodukt. Aus diesem erhielt Cusmano durch Erhitzen in wässeriger oder etwas angesäuerter Lösung das Cineoloxim. Erhitzte er jedoch das Isonitramminoxim in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Alkalien, so bildete sich quantitativ das Oxy(8)Carvotanacetonoxim F 134°:

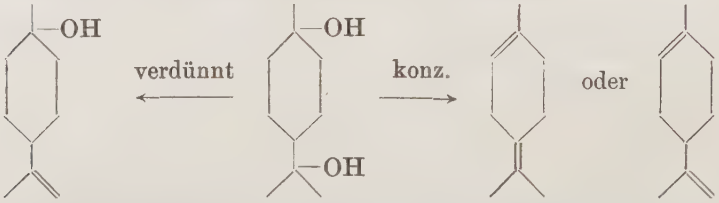
1) C. 1912 I 1012.



Nicht nur die Natur des Abspaltungsmittels, sondern auch andere Faktoren können bei der Abspaltung von Radikalen eine Rolle spielen, zum Beispiel:

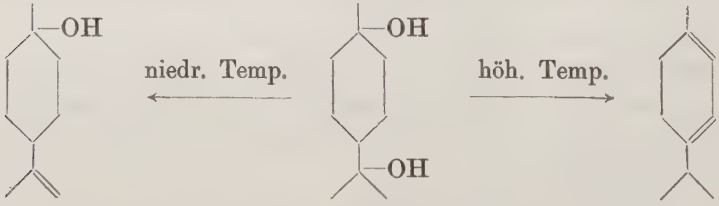
a) die Konzentration des Abspaltungsmittels:

cis 1.8Terpin (Terpinhydrat) liefert bei Einwirkung von verdünnter Phosphorsäure hauptsächlich Terpineol, bei Anwendung konz. Säure Terpinolen und Dipenten [1])



b) die Temperatur, bei welcher die Abspaltung stattfindet:

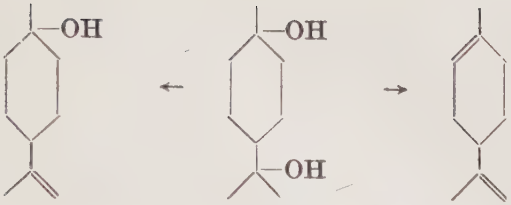
1.8Terpin liefert bei der Einwirkung von Eisessig [1]) hauptsächlich Terpineol, bei höherer Temperatur auch Terpinen:



c) die Dauer der Einwirkung:

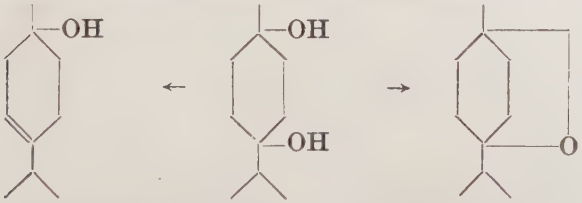
Bei kürzerer Einwirkung von Kaliumdisulfat [1]) entsteht Terpineol und bei längerer Einwirkung Dipenten aus 1.8Terpin:

1) A. 230 [255 ff.]



Die obengenannten Faktoren wirken also derart, daß bei ihrer Konzentration die Abspaltung von Radikalen erleichtert wird. Man hat aber auch beobachtet, daß ein und dasselbe Abspaltungsmittel bei gleichen Bedingungen die Abspaltung in zwei Richtungen bewirken kann:

So liefert Terpinenterpin[1]) bei der Einwirkung von Oxalsäure nebeneinander Terpinenol und 1.4Cineol:



In unserem Falle fragt es sich nun, ob man es hier mit einer allgemeinen Neigung derjenigen α-Terpineolderivate, welche durch Addition von Säureradikalen an die Doppelbindung entstanden sind, zu tun hat, nämlich, sich bei Abspaltung der Säure durch die Art des Abspaltungsmittels beeinflussen zu lassen. Weiteres Beweismaterial für die Richtigkeit dieser Annahme würde noch das Studium der Abspaltungsvorgänge beim α-Terpineolnitrosit bezw. Nitrosat liefern sowie Untersuchungen über die Umwandlungsmöglichkeiten des einen Abspaltungsproduktes in das andere, wofür aber im Rahmen dieser Arbeit kein Platz mehr war.

Wie oben erwähnt, kann das aus dem α-Terpineolnitrosochlorid gewonnene Oxyoxim F 134° als ein Derivat des Car-

1) Wallach, Terpene u. Kampher S. 477.

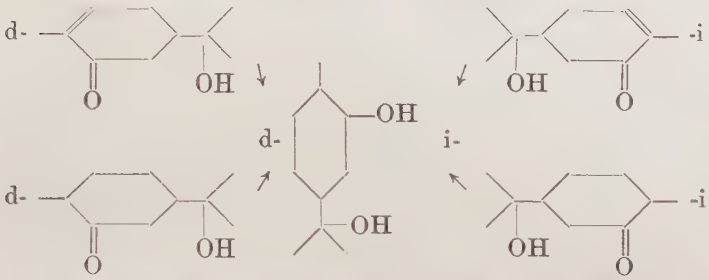
vons betrachtet werden. Ich benutzte daher zur zweiten Darstellung des Oxy(8)Carvotanacetonoxims die sehr bequeme vom Carvon ausgehende Rupesche Methode: durch Wasseranlagerung an Carvon bildet sich das Oxy(8)Carvotanaceton, welches bei der Oximierung das entsprechende Oxyoxim liefert.

Ferner stellte ich nach der Paalschen Methode aus dem Oxy(8)Carvotanaceton durch Reduktion der Doppelbindung das Oxytetrahydrocarvon dar, welches ich ebenfalls der Oximierung unterwarf.

Rupe ging, wie schon erwähnt, bei seinen Versuchen nur vom rechtsdrehenden Carvon aus. Wollte man dieses Gebiet vollständig erschöpfen, so müßte man Hydratationsversuche mit allen drei inbezug auf optisches Verhalten verschiedenen Carvonen anstellen, nämlich mit dem d- l- und i-Carvon. Man erhielte dann drei ihrem optischen Verhalten nach verschiedene ungesättigte Oxyketone, denen drei gesättigte entsprechen würden. Diese sechs Oxyketone ergäben bei der Oximierung sechs Oxyoxime. Jedoch unterscheiden sich ja bekanntlich korrespondierende optisch aktive Körper nur inbezug auf die Richtung ihrer Drehung, während sie inbezug auf die Drehungsgröße und aller übrigen physikalischen Konstanten übereinstimmen. Da es mir nun nur darauf ankam, letztere zu bestimmen, genügte es in diesem Falle, immer nur je zwei Oxyketone herzustellen, nämlich das inaktive und ein aktives. Ich ging also bei meinen Versuchen vom rechtsdrehenden und vom inaktiven Carvon aus und erhielt dabei vier Oxyketone, nämlich d- und i-Oxy(8)carvotanaceton und d- und i-Oxytetrahydrocarvon. Aus diesen vier Oxyketonen stellte ich durch Oximierung die vier entsprechenden Oxyoxime her.

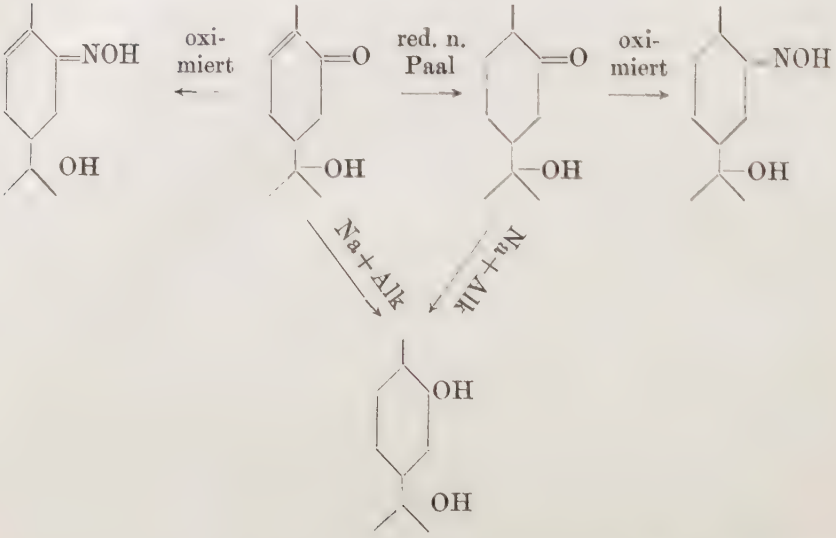
Ferner unterwarf ich die vier Oxyketone zu ihrer Identifizierung der Reduktion mit Na und Alkohol. Dabei wird bekanntlich die Carbonylgruppe in die sek. Alkoholgruppe

überführt, ich mußte also, da ich von Körpern mit schon vorhandenem Hydroxyl ausging, zu den entsprechenden Glykolen, also zunächst in das Gebiet der Pinolhydratgruppe gelangen. Da aber bei der Reduktion mit Na und Alkohol auch die einem Carbonyl benachbarte Doppelbindung reduziert wird, mußten das rechtsdrehende und das inaktive Oxy(8)Carvotanaceton bei der Reduktion gesättigte Körper ergeben ebenso wie das rechtsdrehende und inaktive Oxytetrahydrocarvon. Das Endprodukt mußte also in allen Fällen ein Dioxyterpan sein:



Es waren also zunächst zwei Reduktionsprodukte zu erwarten, nämlich das d-Dioxyterpan, geliefert vom d-Oxy(8)-Carvotanaceton und vom d-Oxytetrahydrocarvon, und das i-Dioxyterpan, geliefert von den entsprechenden inaktiven Oxyketonen. Nun ist aber in neuerer Zeit entdeckt worden, daß auch innerhalb der Dioxyterpane gleichen optischen Verhaltens Isomerieerscheinungen vorhanden sind, die sich durch verschiedene Ursachen, z. B. Cis-Transisomerie erklären lassen. Es war also die Möglichkeit vorhanden, neben den beiden obenerwähnten Dioxyterpanen noch ihre sterischen Antipoden zu erhalten. Im voraus sei bemerkt, daß diese Vermutung durch den Versuch widerlegt wurde, denn ich erhielt durch Reduktion von d-Oxy(8)Carvotanaceton und d-Oxytetrahydrocarvon einerseits und den beiden entsprechenden i-Oxyketonen andrerseits immer nur je ein einheitliches Dioxyterpan.

Die Oxyketone wurden also nach folgendem Schema, welches sowohl für die d- als auch für die i-Modifikation gilt, abgewandelt:



Die Ergebnisse dieser Abwandlungen sind im experimentellen Teil dieser Arbeit ausführlich angegeben. Es sollen hier nur einige Erwägungen allgemeinerer Natur angefügt werden.

Das schon von Rupe dargestellte aktive Oxy(8)Carvotanaceton sowie dessen Reduktionsprodukt, das bis dahin unbekannte d-Oxytetrahydrocarvon, sind wohlkristallisierte feste Körper, die bei 41° bezw. 65—68° schmelzen. Bei der Reduktion mit Na+Alkohol liefern beide ein Dioxyterpan vom Schmelzpunkt 113—114°. Dieses ist schon öfters nach verschiedenen Methoden hergestellt worden, die von K. Pelikan in der Einleitung zu seiner Dissertation [1]) übersichtlich zusammengestellt sind. Ich möchte hier nur auf die Rupesche

1) Pelikan, Diss. Gött. 1914.

Methode[1]) näher eingehen, die in der Anlagerung von Wasser an Dihydrocarveol besteht:

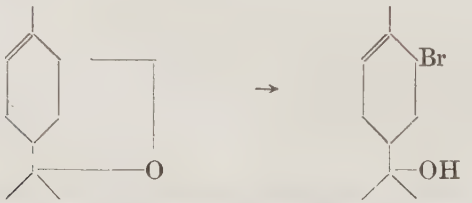
Dabei fand Rupe neben dem normalen bei 113—114° schmelzenden Dioxyterpan, der α-Verbindung, ein zweites bei 103—104° schmelzendes Isomeres, die β-Verbindung. Von Wallach und Pelikan ist aus verschiedenen Gründen die Existenz dieser β-Verbindung in Frage gezogen worden resp. diesem Glycol eine andere Konstitution zugeschrieben worden. Die Tatsache, daß von mir bei der Reduktion des d-Oxy(8)-Carvotanacetons sowie des d-Oxytetracarvones keine Spur der zweiten Verbindung gefunden wurde, kann vielleicht die Zweifel an der Existenz dieser Verbindung unterstützen.

Die beiden inaktiven Oxyketone, also das i-Oxy(8)Carvotanaceton und das i-Oxytetrahydrocarvon zeigten das Verhalten, schwerer zu kristallisieren als die aktiven Modifikationen. Bei ihrer Reduktion mit Na und Alkohol konnte man zwei verschiedene razemische Dioxyterpane erwarten. Beide sind von Wallach[2]) hergestellt worden, das erste vom Schmelzpunkt 108—109° durch Mischen gleicher Anteile der bei 112—113° schmelzenden d- und l-Modifikation der Glykole, das andere vom Schmelzpunkt 139° durch Reduktion von Pinolhydrat:

1) B. 38[1722 ff.] 2) A. 381[62].

Der Versuch ergab, daß in unserem Fall nur das erste Glykol vom Schmelzpunkt 108—109° entsteht.

Das aus dem i-Oxy(8)Carvotanaceton gewonnene i-Oxy(8)-Carvotanacetonoxim stimmte, wie zu erwarten war, mit dem aus α-Terpineolnitrosochlorid erhaltenen Oxyoxim in seinem Verhalten vollständig überein, die beiden Körper waren also identisch. Bei der Reduktion nach Paal zeigte dieses Oxyoxim ein auffallendes Verhalten, wie es im experimentellen Teil beschrieben ist. Charakteristisch für das Oxyoxim war ferner die Festigkeit seiner Doppelbindung, welche sich darin zeigte, daß Salzsäure nicht addiert wurde. Dieses Verhalten kann uns nicht Wunder nehmen, wenn wir daran denken, daß wir hier eine in 1·2-Stellung zum CH_3 stehende Äthylenbindung vor uns haben, deren besondere Festigkeit schon oft beobachtet worden ist. So wird zum Beispiel bei der Einwirkung von BrH auf Pinol nur die Sauerstoffbrücke gesprengt, während die Äthylenbindung intakt bleibt[1]):



Limonen und α-Terpinen vermögen in ganz trocknem Zustand an die 1·2Äthylenbindung HCl nicht zu addieren[1]).

Ein abweichendes Verhalten zeigt das i-Oxytetrahydrocarvon bei der Oximierung. Es entstand dabei zwar ebensoschnell ein kristallinisches Produkt wie bei dem aktiven Körper, jedoch konnte daraus kein einheitliches Oxyoxim isoliert werden, was vielleicht seinen Grund in dem Vorhandensein eines Gemisches stereoisomerer Oxyoxime hat. Da auch die Reduktion des i-Oxy(8)Carvotanacetonoxims, welche bei nor-

1) Wallach, Terpene und Kampher S. 226.

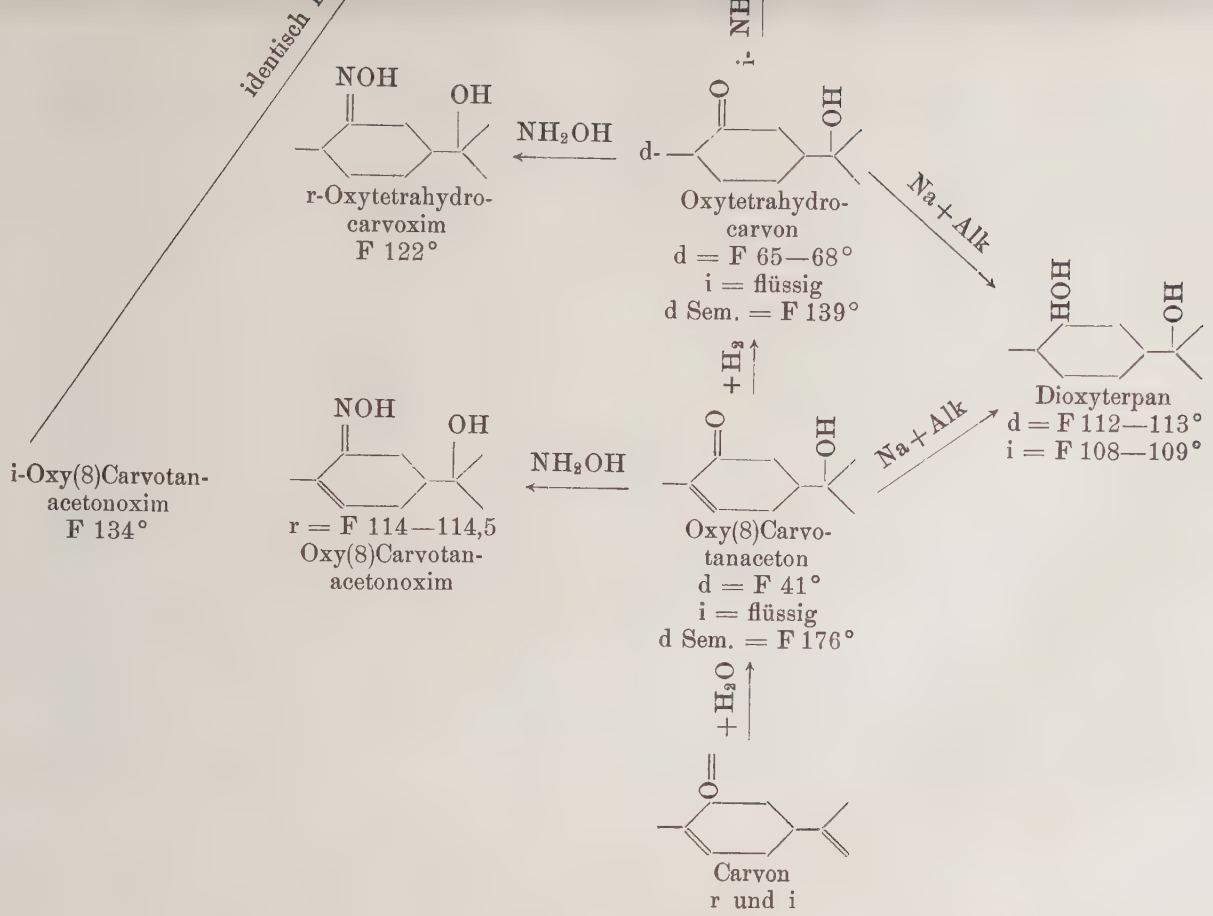
malem Verlauf das i-Oxytetrahydrocarvoxim hätte ergeben müssen, nicht zu dem erwarteten Ziele führte, so ist die Darstellung des letzteren bisher noch nicht gelungen.

Wenn wir die Ergebnisse des vorliegenden Teiles dieser Arbeit kurz zusammenfassen, so ergibt sich folgendes:

1) Bei der Einwirkung von salzsäureabspaltenden Mitteln auf α-Terpineolnitrosochlorid macht sich die Natur des Abspaltungsmittels insofern geltend, als durch Na-Acetat ein Körper der Cineolgruppe, das Cineolketoxim entsteht, während sich bei der Einwirkung von Na-Methylat ein Körper der Carvonreihe, das i-Oxy(8)Carvotanacetonoxim bildet.
2) Dieses i-Oxy(8)Carvotanacetonoxim ist identisch mit dem Produkt, welches man durch Oximierung des i-Oxy(8)-Carvotanacetons erhält. Die Identität beider Körper zeigt sich besonders in der Festigkeit ihrer Doppelbindung und in ihrem gleichen Verhalten bei der Reduktion nach Paal. Diese führt nicht, wie man erwarten sollte, zu dem i-Oxytetrahydrocarvoxim, sondern man erhält unter Hydrolysierung der Oximgruppe und Absättigung der durch Wasserabspaltung entstandenen Doppelbindung als Endprodukt i-Tetrahydrocarvon.
3) Die Erwartung, aus dem d-Oxy(8)Carvotanaceton und dem d-Oxytetrahydrocarvon einerseits, aus den entsprechenden inaktiven Oxyketonen andrerseits bei der Reduktion mit Na und Alkohol mehrere stereoisomere Dioxyterpane zu erhalten, wurde getäuscht, denn jedes Oxyketonpaar gleicher Drehung lieferte nur je ein einheitliches Dioxyterpan.

Die Beziehungen, welche sich nach den vorliegenden Untersuchungen zwischen den aus α-Terpineol und aus Carvon dargestellten Derivaten ergeben, sind aus dem folgenden Übersichtsschema zu ersehen.

HO
HON
i-Oxy(8)Carvo-
tanacetonoxim
F 133—134°
H_2
HO
HON
Na-Methylat
HO
HON
Cl
α-Terpineol-
nitrosochlorid
Na-Acetat
O
HON
Cineoloxim
F 139°


identisch
i-NH
NOH
OH
NH₂OH
d-
O
OH
r-Oxytetrahydro-
carvoxim
F 122°
Oxytetrahydro-
carvon
d = F 65—68°
i = flüssig
d Sem. = F 139°
Na+Alk
HOH
OH
Dioxyterpan
d = F 112—113°
i = F 108—109°
+H₂
NOH
OH
NH₂OH
O
OH
Na+Alk
i-Oxy(8)Carvotan-
acetonoxim
F 134°
r = F 114—114,5
Oxy(8)Carvotan-
acetonoxim
Oxy(8)Carvo-
tanaceton
d = F 41°
i = flüssig
d Sem. = F 176°
+H₂O
O
Carvon
r und i

Experimenteller Teil.

A. Untersuchungen über den Einfluss salzsäureabspaltender Mittel auf α-Terpineolnitrosochlorid.

1. Darstellung von α-Terpineolnitrosochlorid.

Die Darstellung des Ausgangsmateriales, des α-Terpineolnitrosochlorids, geschah nach Wallachs Vorschrift[1]) durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf α-Terpineol. Die Reinigung der Rohsubstanz erfolgte jedoch nicht wie angegeben durch Umkristallisieren aus Methylalkohol, sondern nach folgender Methode: Zur Entfernung der Hauptverunreinigungen wurde die Substanz so oft mit wässerigem Aceton gewaschen, bis die grüne Farbe verschwunden war. Dann wurde sie in 5 Teilen heißen Acetons gelöst und mit drei Teilen Wasser versetzt, wobei beim Erkalten das Nitrosochlorid als körnige, weiße, geruchlose Substanz vom Schmelzpunkt 108° ausfiel.

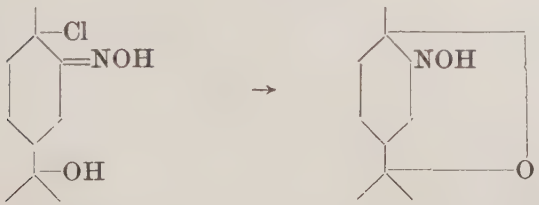
2. Einwirkung von Na-Methylat auf α-Terpineolnitrosochlorid.

Bei der Überführung des α-Terpineolnitrosochlorids in Oxy(8)Carvotanacetonoxim hielt ich mich an die Vorschrift

1) A. 277[121].

von Wallach und Arny[1]). Jedoch erfolgte die Abspaltung der Salzsäure trotz zahlreicher Variationen des Versuchs nicht in so glatter Weise wie angegeben, das Reaktionsprodukt war stets durch ölige Beimengungen verunreinigt, die die Kristallisation hinderten. Im Hochvakuum ließ es sich unzersetzt destillieren, das Destillationsprodukt wurde auch spröde und glashell, blieb aber amorph, so daß es sich nicht umkristallisieren ließ. Die Reinigung gelang schließlich nach einer von Wallach[2]) beschriebenen Methode auf folgende Weise: Nachdem durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure das Oxim gebunden wurde, wurden die indifferenten Verunreinigungen durch Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Äther entfernt. Der Rückstand wurde mit Ammoniak vorsichtig neutralisiert, ausgeäthert und der Äther verdunsten gelassen, wobei sich das Oxyoxim schön kristallinisch ausschied. Das so gereinigte Oxim ließ sich nun aus Methylalkohol umkristallisieren, es zeigte einen Schmelzpunkt von 133—134°.

3. Einwirkung von Na-Acetat auf α-Terpineolnitrosochlorid.



Die berechneten Mengen α-Terpineolnitrosochlorid (2 g) und wasserfreies Na-Acetat (2 g) wurden fein pulverisiert, gemischt und in 10 ccm Eisessig erwärmt, bis die Kochsalzabscheidung beendet war. Das abgeschiedene Kochsalz wurde durch Zusatz von Wasser gelöst. Nach der Neutralisation mit Natronlauge schied sich das Oxim als weiße kristallinische

1) A. 291 347. 2) A. 277 125.

Substanz aus, die sich gut aus Methylalkohol umkristallisieren ließ. Von dem isomeren Oxy(8)Carvotanacetonoxim unterscheidet es sich durch folgende Eigenschaften: Sein Schmelzpunkt beträgt 139°, eine Mischprobe der beiden isomeren Oxime zeigt starke Schmelzpunktsdepression. Das Cineoloxim ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, gesättigt (Permanganatprobe), beim Erhitzen sublimiert es, während das Oxy(8)Carvotanacetonoxim dabei in eine amorphe Modifikation übergeht.

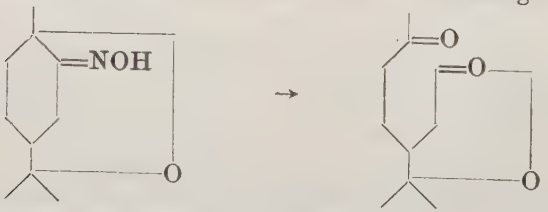
Eine Analyse der Substanz ergab folgende Werte:
0,1326 g Substanz ergaben 0,1093 g H_2O u. 0,3187 g CO_2.
H berechn. f. $C_{10}H_{17}O_2N$ = 9,36 % H gef. = 9,22 %.
C » » » = 65,52 % C » = 65,55 %.

4. Identifizierung des durch Na-Acetat erhaltenen Cineolketoxims mit dem Cusmanoschen Oxim[1]).

a) Durch Oxydation.

Cusmano erhielt durch Oxydation des Ketoxims mit Kaliumpermanganat ein Lakton, nämlich das Methylketon $C_{10}H_{16}O_3$ aus der Homoterpenylsäure und daneben Cineolsäure. Ich oxydierte die Substanz mit Chromsäure sowohl in Eisessiglösung als auch bei Abwesenheit von Eisessig. Im ersten Falle erhielt ich nur das Ketolakton, im zweiten auch Cineolsäure.

Oxydation des Cineolketoxims F 139° in Eisessiglösung.



Wie aus der Gleichung ersichtlich, sind zur Oxydation

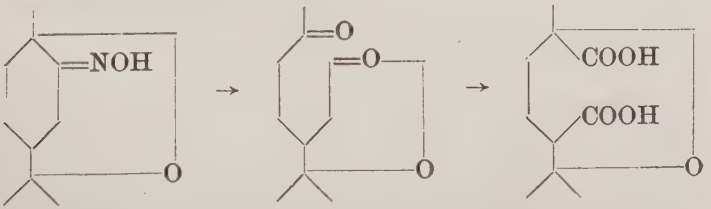
1) C. 1912 I [1012].

eines Mols Oxim ein Atom Sauerstoff gleich $^2/_3$ Mol. CrO_3 erforderlich. Da ich aber annahm, daß die Oxydation bis zur Cineolsäure gehen würde, wandte ich 2 Mol. = 0,55 g CrO_3 an:

$^1/_2$ g Oxim wurde in 10 ccm Eisessig unter Zusatz von 5 ccm Schwefelsäure gelöst, mit der in 5 ccm Wasser gelösten berechneten Menge Chromsäure versetzt und das Gemisch 10 Min. lang auf dem Wasserbade gekocht. Dann wurde der Eisessig durch Wasserdampfdestillation entfernt und der Rückstand ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine braune ölige Masse zurück, welche mit einem Kristall des Ketolaktons $C_{10}H_{16}O_3$, welches mir von Herrn Geh.-Rat Wallach zur Verfügung gestellt worden war, angeimpft wurde, wobei die Masse erstarrte. Die Substanz wurde durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt, sie zeigte einen Schmelzpunkt von 63°. Es lag also in dem Oxydationsprodukt das Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$ vor.

Oxydation des Cineoloxims mit CrO_3 bei Abwesenheit von Eisessig.

Bei Abwesenheit von Eisessig geht die Oxydation bis zur Cineolsäure:



$^1/_2$ g Substanz wurde in 10 ccm Schwefelsäure gelöst und mit 0,55 g CrO_3 oxydiert. Dann wurde der Eisessig durch Wasserdampfdestillation entfernt und der Rückstand mit wässeriger Sodalösung versetzt. Die alkalische Flüssigkeit

wurde ausgeäthert, der Äther verdunsten gelassen und das zurückgebliebene Ketolakton wie im vorhergehenden Versuch zur Kristallisation gebracht. Der Rückstand des Ätherauszuges wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und darauf ebenfalls ausgeäthert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieb eine kristallinische Substanz zurück, welche bei 196—197° schmolz. Dieser Schmelzpunkt charakterisiert die Substanz als Cineolsäure.

b) Durch Einwirkung von Mineralsäuren auf das Ketoxim F 139°.

Die Einwirkung von Salzsäure auf das Cineoloxim geschah nach Cusmanos Angaben[1]). Ich erhielt dabei übereinstimmend mit seinen Resultaten das Ketolakton $C_{10}H_{16}O_3$ vom Schmelzpunkt 63°. Eine Analyse der Substanz ergab folgende Werte:

0,1183 g Subst. gaben 0,0949 g H_2O u. 0,2795 g CO_2.

H berechn. f. $C_{10}H_{16}O_3$ = 8,78 % H gef. = 8,98 %.

C » » » = 65,20 % C » = 65,30 %.

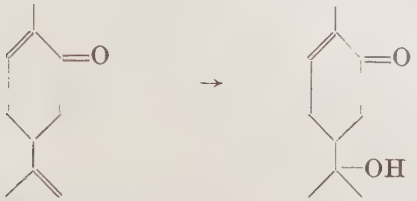
Durch die Übereinstimmung der Oxydationsprodukte sowie des bei der Einwirkung von Mineralsäuren erhaltenen Produktes ist die Identität des aus α-Terpineolnitrosochlorid durch HCl-Entziehung mittels Na-Acetat gewonnenen Ketoxims mit dem Cusmanoschem Cineoloxim erwiesen.

---

1) 1912 I [1012].

B. Versuche, Carvonderivate in Derivate des α-Terpineols zu überführen.

1. Darstellung von rechtsdrehendem und inaktivem Oxy(8)Carvotanaceton.



Die Darstellung dieser beiden Oxyketone geschah durch Wasseranlagerung an d- und i-Carvon. Letzteres stellte ich her durch Mischen genau gleicher Teile von d- und l-Carvon. Versuche mit dem l-Carvon wurden aus Gründen, die im experimentellen Teil angegeben sind, nicht ausgeführt.

60 g (d- oder i-) Carvon wurden mit 600 g = 493 ccm 40 %ig. Schwefelsäure siebzig Stunden lang geschüttelt. Die Verwendung 5 %ig. Schwefelsäure, wie sie Wallach[1]) für eine andere Wasseranlagerung empfiehlt, erwies sich in diesem Falle nicht als geeignet. Dann wurde die Flüssigkeit durch ein nasses Filter gegossen, um die öligen Verunreinigungen zu entfernen. Das Filtrat wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroformlösung mit Soda versetzt, um sie von der noch anhaftenden Schwefelsäure zu befreien, und das Lösungsmittel auf dem Wasserbade abdestilliert, zuletzt im Vakuum. Das i-Oxy(8)Carvotanaceton war auch durch längeres Stehen im starken Vakuum unter Eiskühlung nicht zur Kristallisation zu bringen, während die d-Modifikation unter diesen Umständen erstarrte. Eine Destillation der Substanz, bei welcher leicht wieder Wasser abgespalten werden kann,

1) A. 381[62].

erübrigte sich also. Das feste d-Oxyketon wurde gereinigt durch Waschen mit Ligroin und Äther und Umkristallisieren aus dem letzteren Lösungsmittel. Es bildete nach der Reinigung große, derbe Kristalle vom Schmelzpunkt 41°.

2. Reduktion von d- und i-Oxy(8)Carvotanaceton zu d- und i-Tetrahydrocarvon nach Paal.

Das in Methylalkohol gelöste d- und i-Oxy(8)Carvotanaceton wurde mit Wasserstoff bei Gegenwart von coll. Palladium als Katalysator geschüttelt, wobei die berechneten Mengen Wasserstoff fast quantitativ aufgenommen wurden. Das gesättigte Oxyketon wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung etwaiger ungesättigter Substanz mit Kaliumpermanganat behandelt. Das reine gesättigte Oxyketon wurde abermals mit Chloroform ausgeschüttelt, und letzteres abdestilliert. Auch beim Oxytetrahydrocarvon zeigte wieder die aktive Modifikation größere Neigung, in den kristallinischen Zustand überzugehen. Die inaktive Modifikation blieb auch beim Stehen im Vakuum unter Eiskühlung flüssig, während die aktive dabei zu weißen Kristallen erstarrte, die nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 65—68° schmolzen.

3. Semicarbazone von d-Oxy(8)Carvotanaceton und d-Oxytetrahydrocarvon.

Über die Schmelzpunkte dieser beiden Oxyketone findet man in der Literatur mehrere von einander abweichende Angaben:

d-Oxy(8)Carvotanaceton-Semicarbazon:

F 176° nach Rupe und Schlochoff B. 38II[1731].
» 177—179° nach Knoevenagel B. 39[681].
» 174° nach Wallach A. 291[356].

d-Oxytetrahydrocarvon-Semicarbazon:

F 139° nach Baeyer und Henrich B. 28II[1590].
» 150,5—151° nach Knoevenagel B. 39[681].

Um diese Unklarheiten richtig zu stellen, wiederholte ich die Darstellung der beiden Semicarbazone. Bei Einwirkung von konz. Semicarbazidlösung auf das d-Oxy(8)Carvotanaceton bezw. das d-Oxytetrahydrocarvon schieden sich nach kurzer Zeit die Semicarbazone ab, welche nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 176° bezw. 139° schmolzen. Meine Befunde zeigten also Übereinstimmung mit den Rupeschen und Baeyerschen Angaben.

4. Oximierung von d- und i-Oxy(8)Carvotanaceton und von d- und i-Oxytetrahydrocarvon.

Die folgende Vorschrift gilt für alle vier Oxyketone:

2 g Oxyketon in alkoholischer Lösung wurde mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1 g Na-Bikarbonat versetzt und über Nacht stehen gelassen. Dabei schied sich das feste Oxyoxim stets schon in der Kälte aus. Ist das nicht der Fall, so kocht man das Gemisch unter Rückfluß und gießt es nach zwei Stunden auf Eiswasser. Das feste Oxim wurde aus Methylalkohol umkristallisiert.

Aus drei der obengenannten Oxyketone erhielt ich ein einheitliches Oxyoxim, nämlich:

d-Oxy(8)Carvotanacetonoxim F 114—114,5°
i-Oxy(8)Carvotanacetonoxim » 134°
d-Oxytetrahydrocarvoxim » 122°.

Das inaktive Oxytetrahydrocarvon lieferte bei der Oximierung zwar auch sehr rasch ein kristallinisches Produkt, dieses zeigte jedoch trotz zahlreichen Umkristallisierens keinen scharfen Schmelzpunkt. Die Substanz begann bei 100° zu erweichen, bei 118° schmolz die Hauptmenge und bei 125° die letzten Anteile. Es scheint hier also ein Gemisch stereoisomerer Oxyoxime vorzuliegen. Die drei einheitlichen kristallinischen Oxyoxime zeigten folgende Eigenschaften:

Das d-Oxy(8)Carvotanacetonoxim F 114—114,5 gibt bei der Reduktion nach Paal nicht, wie man erwarten sollte, das d-Oxytetrahydrocarvoxim F 122°, das ich später durch Oximierung von d-Oxytetrahydrocarvon erhielt, sondern es zeigte dasselbe Verhalten wie das i-Oxy(8)Carvotanacetonoxim F 134°, dessen Verhalten bei der Reduktion ich weiter unten beschrieben habe.

Das d-Oxytetrahydrocarvoxim F 122° geht beim Erhitzen in eine amorphe Modifikation über. Nach einer Bestimmung von Herrn Geh. Reg.-Rat Wallach beträgt sein Drehungsvermögen

$$\alpha_{D(22°)} = +4° 21'.$$

Das i-Oxy(8)Carvotanacetonoxim F 134° ist identisch mit dem aus α-Terpineolnitrosochlorid durch HCl-Entziehung gewonnenen Oxyoxim.

5. Identifizierung des aus α-Terpineolnitrosochlorid durch HCl-Entziehung gewonnenen Oxyoxim mit dem i-Oxy(8)Carvotanacetonoxim.

Die Schmelzpunkte der beiden Substanzen betrugen übereinstimmend 134°, eine Mischprobe zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Durch die Analyse der beiden Oxyoxime ergab sich die Übereinstimmung in ihrer Zusammensetzung, ich erhielt nämlich folgende Werte:

0,1894 g Oxyoxim (aus α-Terpineol) gaben 0,1551 g H_2O und 0,4562 g CO_2.

H gef. = 9,28 % C gef. = 65,69 %

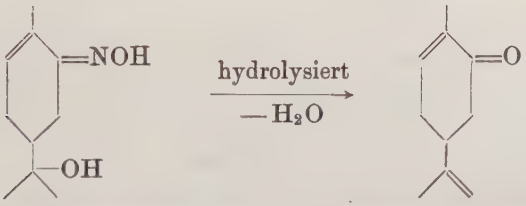
0,1424 g Oxyoxim (aus Carvon) gaben 0,1194 g H_2O und 0,3421 g CO_2.

H gef. = 9,22 % C gef. = 65,54 %

Die theoretischen Werte für das Oxy(8)Carvotanacetonoxim $C_{10}H_{17}O_2N$ sind

H = 9,30 % C = 65,58 %

Ferner erwiesen sich beide Substanzen gleich bei der Einwirkung von Schwefelsäure. Bei der Wasserdampfdestillation der mit Schwefelsäure gekochten Substanz ging nämlich in beiden Fällen ein Öl über, welches sich durch Geruch und Überführung in das Semicarbazon F 160—162° als i-Carvon erwies. Beide Oxyoxime hatten also bei der Einwirkung von Schwefelsäure Hydrolyse der Oximgruppe und Wasserabspaltung erfahren:

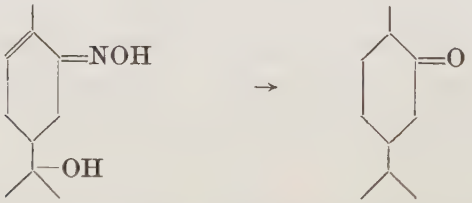


Endlich zeigte sich auch die Identität der beiden Oxyoxime in ihrem gleichartigem Verhalten bei der Reduktion und Chlorwasserstoffsäure gegenüber.

Reduktion des i-Oxy(8)Carvotanacetonoxims F 134° nach Paal.

3 g Substanz wurden in Methylalkohol gelöst und mit Wasserstoff bei Gegenwart von coll. Palladium als Katalysator geschüttelt. Es wurde ungefähr die zur Auflösung

einer Doppelbindung erforderliche Menge Wasserstoff absorbiert, jedoch zeigte sich bei der Weiterbehandlung der Substanz, daß kein einheitliches Reduktionsprodukt entstanden war. Bei der Wasserdampfdestillation ging nämlich ein Öl über, während sich im Rückstand noch ein Teil des unveränderten Oxims befand. Das überdestillierte Öl erwies sich durch Überführung in das Semicarbazon vom Schmelzpunkt 174° als i-Tetrahydrocarvon. Es hatte also neben der Sprengung der Doppelbindung auch noch Hydrolyse der Oximgruppe stattgefunden, außerdem war Wasser abgespalten worden und die neu entstandene Doppelbindung ebenfalls reduziert worden, sodaß schließlich i-Tetrahydrocarvon resultierte:



Wie schon erwähnt, zeigte das d-Oxy(8)Carvotanacetonoxim F 114—114,5 das gleiche Verhalten bei der Reduktion nach Paal. Natürlich resultierte hier als Endprodukt d-Tetrahydrocarvon, das durch Überführung in das Semicarbazon vom Schmelzpunkt 186—188° charakterisiert wurde.

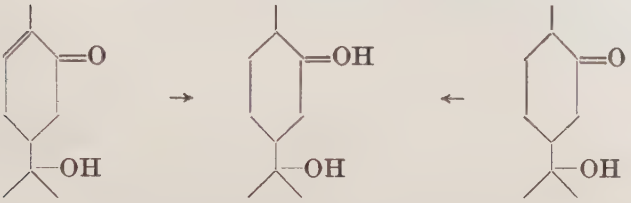
Einwirkung von Salzsäure auf das Oxy(8)Carvotanacetonoxim F 134°.

Eine kleine Menge Substanz wurde in trocknem Äther gelöst und trockne Salzsäure eingeleitet, um das Chlorhydrat zu fällen. Es schied sich eine feste Substanz ab, die sich aber beim weiteren Einleiten von Salzsäure sofort wieder löste. Als zu der ätherischen mit Salzsäure gesättigten Lösung Natronlauge gefügt wurde, fiel nicht das Ausgangsoxim

aus, sondern es bildete sich ein Na-Salz desselben, welches sich in glänzenden Blättchen abschied. Dieses Na-Salz wurde darauf einfacher durch Einwirkung von Natronlauge auf die ätherische Lösung des Oxims hergestellt.

C. Versuche, Carvonderivate in Derivate des Pinolhydrats zu überführen.

Reduktion von d- und i-Oxy(8)Carvotanaceton und d- und i-Oxy(8)tetrahydrocarvon mit Na und Alkohol.



Die folgende Vorschrift gilt für alle vier obengenannten Oxyketone:

6 g Substanz wurden mit der 20 fachen Menge Äthylalkohol gelöst und mit der 5—6 fachen Menge des berechneten Natriums versetzt. Nachdem das Gemisch eine Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht hatte, wurde der Alkohol durch Wasserdampfdestillation entfernt. Der Rückstand wurde ausgeäthert, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende braune Öl durch Stehenlassen im Vakuum zur Kristallisation gebracht. Die Reduktionsprodukte wurden folgendermaßen gereinigt:

Die Substanz wurde in wenig Benzol unter Erwärmen aufgelöst und zu der benzolischen Lösung Ligroin bis zur Trübung hinzugefügt. Nachdem ein Teil des letzteren verdunstet war, wurde die Flüssigkeit von den abgeschiedenen Kristallen abgegossen und letztere noch einmal in gleicher

Weise behandelt. Das so gereinigte Glykol wurde aus heißem Wasser umkristallisiert.

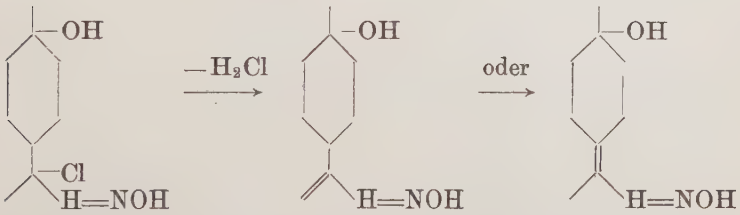
Ich erhielt dabei aus d-Oxy(8)Carvotanaceton und dem d-Oxy(8)Tetrahydrocarvon ein Glykol vom Schmelzpunkt 113—114°. Dieses ist also identisch mit dem von Rupe durch Hydratation von Carveol dargestellten Dioxyterpan.

Das i-Oxy(8)Carvotanaceton und das i-Oxytetrahydrocarvon lieferten beide ein Glykol vom Schmelzpunkt 109°. Dieses zeigte mit dem von Wallach durch Mischen gleicher Anteile von d- und l-Glykol erhaltenen razemischen Dioxyterpan keine Schmelzpunktserniedrigung, es ist also mit diesem identisch.

II. Derivate des β-Terpineols.

Theoretischer Teil.

Die Versuche über das β-Terpineol bewegten sich zunächst in entsprechender Richtung wie diejenigen über die Derivate des α-Terpineols. Zunächst versuchte ich, mittels salzsäureabspaltenden Mitteln aus dem β-Terpineolnitrosochlorid zu dem entsprechenden Oxyoxim zu gelangen:



Ich bediente mich dabei des schon von Schmitz[1]) benutzten Na-Methylats sowie des Na-Acetats. Während aber beim α-Terpineolnitrosochlorid schließlich beide Mittel zu kristallinischen, wenn auch nicht mit einander identischen Produkten führten, wie im ersten Teil dieser Arbeit beschrieben wurde, versagten sie in diesem Fall, denn ich erhielt als Endprodukt jedesmal nur halbfeste oder amorphe Massen, die sich nicht umkristallisieren ließen. Dagegen gelangte ich nach einer von Goodwin[2]) beschriebenen sehr einfachen Methode zum Ziel: Läßt man β-Terpineolnitrosochlorid einige

1) A. 345[180].

2) Goodwin, Diss. Göttingen 1907.

Tage mit überschichtetem Äthylalkohol stehen, so erhält man unter Salzsäureabspaltung ein wohlkristallisiertes Oxyoxim vom Schmelzpunkt 110°, dessen Analyse die erwartete Formel $C_{10}H_{16}ONOH$ ergibt. Es ist diese Erscheinung vielleicht so zu erklären, daß das β-Terpineolnitrosochlorid in zwei stereoisomeren Modifikationen vorliegt, deren eine durch Einwirkung des Alkohols zunächst in die andere übergeht. Das so erhaltene einheitliche Produkt liefert dann durch Salzsäureabspaltung das kristallinische Oxyoxim. Dieses gibt ebenso wie das nach der Schmitzschen Methode erhaltene amorphe Produkt ein kristallinisches Benzoat vom Schmelzpunkt 122°.

Durch freien Wasserstoff bei Gegenwart von coll. Palladium wird das Oxyoxim trotz der vorhandenen Doppelbindung nicht reduziert.

Während das aus dem α-Terpineolnitrosochlorid gewonnene Oxy(8)Carvotanacetonoxim bei der Einwirkung von Säuren einen bekannten Körper, das i-Carvon ergab, herrschte über die Hydrolysierungsprodukte des aus β-Terpineolnitrosochlorid gewonnenen Oxyoxims F 110° noch völlige Unklarheit.

Schmitz[1]) glaubt einen Einfluß der Natur des Hydrolysierungsmittels auf den Verlauf der Hydrolyse beobachtet zu haben. Nach ihm entstehen bei der Einwirkung von 10 % Schwefelsäure einerseits und von Oxalsäure andrerseits zwei verschiedene Körper, deren Zusammensetzung allerdings gleich ist, nämlich im ersten Fall ein Keton $C_{10}H_{14}O$, im zweiten Fall ein Aldehyd $C_{10}H_{14}O$. Den Beweis für die Verschiedenheit dieser beiden Körper gründet er auf die Beobachtung, daß ihre Derivate, nämlich die Oxime und Semicarbazone sich durch Schmelzpunkt und Verhalten unterscheiden sollen. Nach ihm bildet sich das sogenannte Keton-Semicarbazon vom Schmelzpunkt 218° erst nach längerem Stehen, während sich

1) Schmitz, Diss. Göttingen 1905.

das sogenannte Aldehyd-Semicarbazon, das einen Schmelzpunkt von 209° haben soll, momentan ausscheidet. Ferner soll nur das mit Schwefelsäure hydrolysierte Produkt befähigt sein, ein festes Oxim vom Schmelzpunkt 120—124° zu bilden.

Während Schmitz bei seinen Versuchen nur das durch Salzsäureabspaltung mittels Na-Äthylat erhaltene sehr unreine Oxyoxim benutzte, bediente sich Goodwin[1]) auch des reinen kristallinischen Oxims vom Schmelzpunkt 110°. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen weichen wesentlich von den Schmitzschen Befunden ab. Bei der Hydrolysierung des kristallinischen Oxyoxims erhält er stets nur das Keton $C_{10}H_{14}O$, welcher Art auch das Hydrolysierungsmittel war, das er anwandte. Bei Hydrolysierungsversuchen mit dem unreinen Oxyoxim findet er zwar auch in einigen Fällen den isomeren Aldehyd $C_{10}H_{14}O$, jedoch führt er dessen Entstehung auf die Anwesenheit verunreinigender Beimengungen zurück. Als sicher festgestellt gilt es ihm, daß das Keton $C_{10}H_{14}O$ das eigentliche Oxyoxim zur Grundlage hat.

Bei der Wiederholung der Hydrolysierungsprodukte benutzte ich stets sowohl das reine als auch das unreine Oxyoxim. Ich schicke voraus, daß ich in beiden Fällen immer dieselben Endprodukte erhielt, allerdings aus dem reinen Oxyoxim in viel besserer Ausbeute. Die folgenden Ausführungen beziehen sich also auf das reine und auf das unreine Oxyoxim.

Bei der Hydrolyse des Oxyoxims mit Schwefelsäure und mit Oxalsäure erhielt ich in beiden Fällen ein aromatisch riechendes Öl von sehr hohem spezifischem Gewicht, welches kein Hydroxyl mehr enthielt und nicht sehr leicht an Semicarbazid ging. Jedoch zeigten die Semicarbazone, die ich aus beiden Hydrolysierungsprodukten herstellte, ein völlig gleiches Verhalten.

1) Goodwin, Diss. Göttingen 1907.

Bei der Einwirkung von Hydroxylaminlösung auf die auf verschiedene Weise gewonnenen Hydrolysierungsprodukte erhielt ich wohlkristallisierte Oxime von durchaus gleichem Charakter. Ihr Schmelzpunkt stimmte mit dem von Schmitz für das sogenannte Ketoxim gefundenen überein.

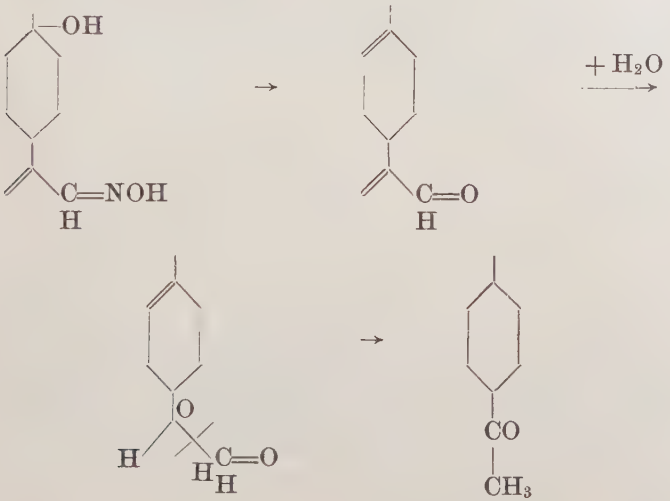
Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Natur des Hydrolysierungsmittels keinen Einfluß auf die Hydrolyse des Oxyoxims ausübt. Bei der Einwirkung sowohl von Schwefelsäure als auch von Oxalsäure entsteht ein einheitliches Produkt, die Ausbeute dieses Hydrolysierungsproduktes variiert je nach der Reinheit des angewandten Ausgangsoxims.

Meine weitere Aufgabe war nun, den Charakter dieses einheitlichen Hydrolysierungsproduktes festzustellen. Es konnte sich bei dem vorliegenden Körper, da er zur Oxim- und Semicarbazonbildung befähigt ist, nur um einen Aldehyd oder ein Keton handeln. Am naheliegendsten war die erste Annahme, denn zur Bildung des Aldehyds aus dem Oxyoxim bedarf es nur der Hydrolyse und Wasserabspaltung:

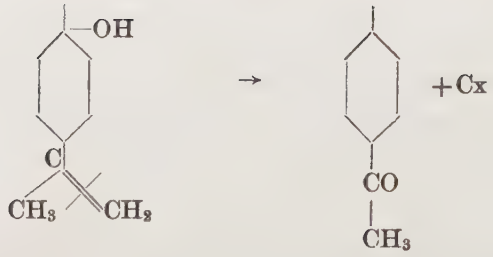
während man für die Entstehung eines Ketons Umlagerungen irgendwelcher Art annehmen muß. Wider Erwarten versagten jedoch die typischen Aldehydreaktionen gänzlich, der Körper mußte demnach als ein Keton angesprochen werden.

Für den Bau dieses Ketons lagen nun zunächst zwei Möglichkeiten vor: Erstens: Es konnte noch die Zusammensetzung haben, die sich aus der Hydrolyse des Ausgangsoxims $C_{10}H_{16}ONOH$ unter gleichzeitiger Wasserabspaltung

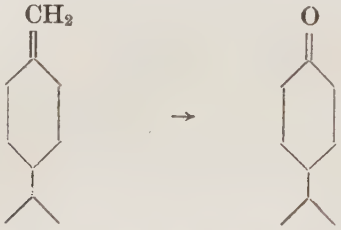
ergibt. Eine in diesem Falle notwendige Umlagerung der Carboxylgruppe würde natürlich keinen Einfluß auf die Gesamtzusammensetzung des Körpers haben. Zweitens: Unter dem Einfluß der Schwefelsäure konnte auch Abspaltung eines kohlenstoffhaltigen Radikales stattgefunden haben. Es lag also die Frage vor: Haben wir in dem Keton noch einen Körper der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$ vor uns oder eine um ein Kohlenstoffatom ärmere Verbindung? Letztere hätte auf folgendem Wege entstanden sein können:



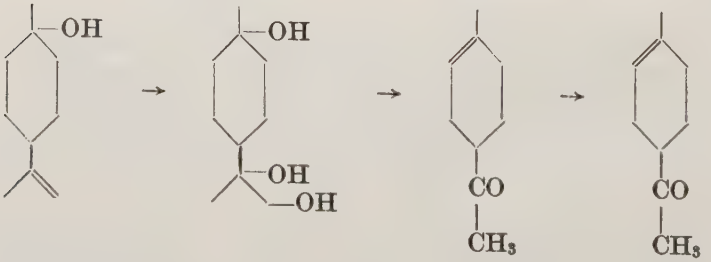
Wir hätten also eine Verbindung $C_9H_{14}O$ vor uns, nämlich das zweifach hydrierte p-Acetyltoluol. In letzter Linie wäre also Abspaltung eines Methenradikales aus dem β-Terpineol und Ersatz desselben durch Sauerstoff erfolgt:



deren Ursache Autoxydation oder Einwirkung des Luftsauerstoffs sein konnte. Eine Analogie dazu finden wir in dem Übergang des β-Phellandrens zu Isopropylhexenon, der schon durch den Sauerstoff der Luft erfolgt[1]):



Ferner wiesen Stephan und Helle[2]) nach, daß bei der Oxydation von β-Terpineol mit Permanganat ein Oxyketon $C_9H_{16}O_2$ entsteht, wobei als Zwischenprodukt 1·8·9-Trioxyterpan auftritt. Das Oxyketon liefert beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Tetrahydro-p-Acetyltoluol:

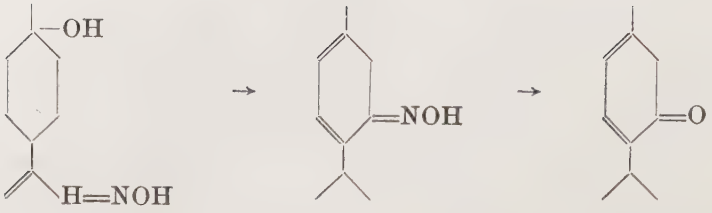


1) A. 343 [80].
2) A. 324 [87 ff.].

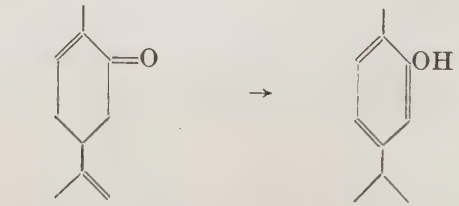
Die Frage, ob bei der Hydrolyse des aus β-Terpineol gewonnenen Oxyoxims Abspaltung eines kohlenstoffhaltigen Radikales stattgefunden habe, wurde durch Analysen der Derivate des Hydrolysierungsproduktes, also des Oxims und des Semicarbazons, entschieden. Die Analysen dieser Körper ergaben Werte, welche auf einen Ausgangskörper der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$ schließen ließen, ferner zeigten ihre Schmelzpunkte keine Übereinstimmung mit den entsprechenden Derivaten des Tetrahydro-p-Acetyltoluols.

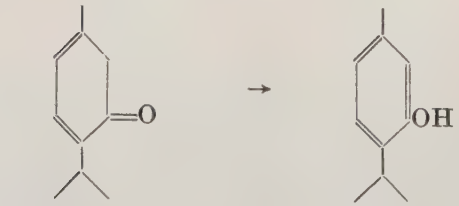
Der Körper, der bei der Hydrolyse des Oxyoxims resultierte, mußte demnach als ein Keton der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O$ angesprochen werden, für dessen Bau verschiedene Erklärungsmöglichkeiten vorlagen. Zunächst handelte es sich um die Stellung der Carbonylgruppe. Diese konnte einerseits in der Seitenkette stehen oder durch molekulare Umlagerung in den Kern gelangt sein. Für die Verschiebung der Carbonylgruppe in den Kern kam natürlich nur die Stellung 3 in betracht, da ein Übergang nach der 2-Stellung zu bekannten Körpern geführt hätte. Außerdem war eine Wanderung der Doppelbindung in den Kern zu erwarten, wie sie ihre Analogie hat in der Umlagerung von Bihydrocarvon zu Carvenon unter dem Einfluß verdünnter Schwefelsäure:

Lag also in dem Hydrolysierungsprodukt ein Keton mit der Carbonylgruppe im Kern vor, so konnte es sich nur um das unbekannte Menthocarvon handeln, dessen Bildung dann durch folgende Umlagerungen hindurch gegangen wäre:



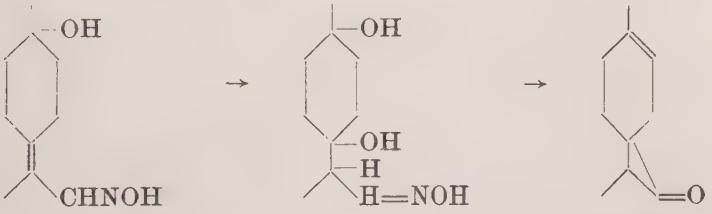
Bei der großen Neigung der Terpene zu Isomerisationen wäre diese Annahme an und für sich nicht unwahrscheinlich gewesen. Dennoch muß sie nach den Einwendungen, die Schmitz dagegen erhebt, fallen gelassen werden. Dieser führt aus, daß ein Körper vom Bau des Menthcarvons mindestens eine konjugierte Doppelbindung haben müßte, die bei der Reduktion mit Na und Alkohol außer der Carbonylgruppe angegriffen werden müßte, während bei einem darauf hinzielenden Versuch nur die Carbonylgruppe reduziert wurde. Ferner sollte man erwarten, daß das Menthocarvon unter dem Einfluß von Schwefelsäure sich zu Thymol umzulagern vermöchte analog der Isomerisation des Carvons zu Carvacrol:



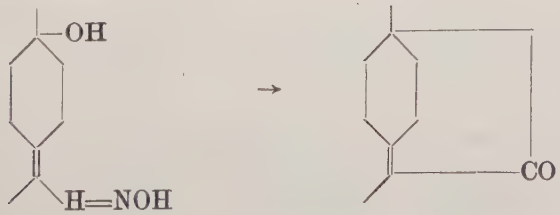


Schmitz erhielt jedoch bei der Einwirkung von Schwefelsäure keine Spur eines Phenols.

Die Erklärungsmöglichkeiten für den Bau des Hydrolysierungsproduktes waren also soweit eingeschränkt, daß es sich dabei nur um ein Keton $C_{10}H_{14}O$ mit der Carbonylgruppe in der Seitenkette handeln konnte. Für die Entstehung des Ketons aus dem Oxyoxim F 110° durch Hydrolyse mit Schwefelsäure gibt Schmitz zwei Erklärungsmöglichkeiten, nämlich das Auftreten eines Dreiringes oder eines zweiten Sechsringes neben dem ursprünglichen Sechsring. Die Entstehung des Dreiringes würde sich erklären lassen durch Anlagerung von Wasser an die durch die Salzsäureabspaltung geschaffene Doppelbindung und Abspaltung desselben unter Beteiligung des Wasserstoffs (10):

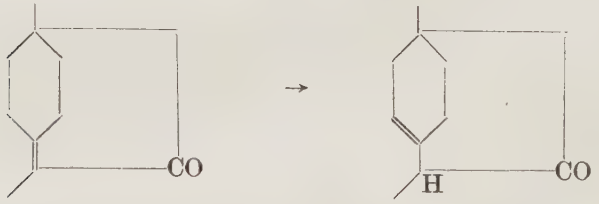


Die Erscheinung des doppelten Sechsringes ließe sich erklären durch Austritt der Hydroxylgruppe I mit dem Wasserstoffatom 10:



Schmitz nimmt, auf verschiedene Gründe gestützt, letzteren Vorgang als den wahrscheinlicheren an. In beiden Fällen ist jedoch das Vorhandensein mindestens einer Doppel-

bindung anzunehmen. In der Hoffnung, Aufklärung über die Lage derselben zu erhalten, machte ich verschiedene Additionsversuche an das Keton. Wider Erwarten verliefen sie jedoch alle negativ, es gelang mir weder Wasserstoff, noch Salzsäure oder Brom zu addieren. Auf Grund dieser Resultate müssen wir also entweder die beiden obigen bicyklischen Formeln ganz verwerfen oder bei Beibehaltung derselben ihnen eine so große Beständigkeit zuschreiben, daß die in ihnen enthaltene Doppelbindung durch obige Reagentien nicht angegriffen wird. Die Beständigkeit der doppelten Sechsringformel ließe sich, wie schon Schmitz andeutet, vielleicht durch die Annahme einer Isomerisation erklären, bei welcher die semicyclische Doppelbindung aus der Nähe des Carbonyls in den Kern wandert:



Zusammenfassung.

1) Durch Salzsäureabspaltung mit Äthylalkohol geht das β-Terpineolnitrosochlorid in ein kristallinisches Oxyoxim über.
2) Dieses liefert bei der Hydrolyse stets einen und denselben Körper, welcher Art auch das Hydrolysierungsmittel sei.
3) Das Hydrolysierungsprodukt ist seinem Verhalten nach kein Aldehyd, sondern ein Keton.
4) Die Vermutung, daß der Körper ein Keton mit dem Carbonyl im Kern, also das unbekannte Menthocarvon sei,

muß zurückgewiesen werden, da er nicht die für Menthocarvon charakteristischen Reaktionen gibt.

5) Analysen des aus dem Keton hergestellten Oximes und Semicarbazones deuten darauf hin, daß in ihm nicht das Tetrahydro-p-Acetyltoluol $C_9H_{14}O$ (durch Abspaltung eines kohlenstoffhaltigen Radikales entstanden) sondern ein Körper der Formel $C_{10}H_{14}O$ vorliegt.

6) Die Beständigkeit des Ketons bei Additionsversuchen läßt entweder auf einen Bau schließen, der keine Doppelbindung enthält oder bei Annahme einer Doppelbindung auf eine große Stabilität derselben.

Experimenteller Teil.

A. Untersuchungen über das aus β-Terpineolnitrosochlorid gewonnene Oxyoxim.

1. Darstellung des β-Terpineolnitrosochlorides.

Dieses wurde nach den im ersten Teil meiner Arbeit angegebenen Methoden für das α-Terpineolnitrosochlorid dargestellt.

2. Salzsäureabspaltung aus β-Terpineolnitrosochlorid mittels Na-Methylat oder Na-Acetat.

Diese geschah ebenfalls nach den im ersten Teil meiner Arbeit beschriebenen Methoden zur Abspaltung von Salzsäure aus α-Terpineolnitrosochlorid. Als Endprodukt erhielt ich hierbei jedoch nur amorphe oder halbfeste Massen, die sich zwar auf Ton abpressen ließen, die jedoch trotz zahlreicher Versuche nicht zur Kristallisation zu bringen waren. Wahrscheinlich liegt hier, wie ich schon im theoretischen Teile meiner Arbeit erwähnte, ein Gemisch zweier stereoisomerer Oxime vor, die sich gegenseitig an der Kristallisation hindern.

3. Darstellung des kristallinischen Oxyoxims nach der Methode von Goodwin[1]).

Ganz reines β-Terpineolnitrosochlorid wurde mit Äthylalkohol überschichtet und einige Tage ruhig stehen gelassen. Ein Versuch, die Salzsäureabspaltung durch Schütteln des Nitrosochlorides mit Alkohol zu beschleunigen, hatte keinen

1) Goodwin, Diss. Göttingen 1907.

Erfolg. Nachdem sich der größte Teil des Nitrosochlorides gelöst hatte, wurde die alkoholische Lösung abfiltriert, mit Kaliumbicarbonat die abgespaltene Salzsäure neutralisiert und der Alkohol langsam verdunsten gelassen, wobei sich das Oxim kristallinisch ausschied.

Es wurde folgendermaßen gereinigt:

Durch mehrmaliges Waschen mit kleinen Mengen Äther wurden die gefärbten Verunreinigungen entfernt. Dann wurde die Substanz in heißem Äther gelöst, von Verunreinigungen abfiltriert und durch Zusatz von Ligroin wieder gefällt. Der Schmelzpunkt des reinen Oxyoxims betrug 110° (Goodwin gibt ihn unmittelbar nach dem Umkristallisieren der Substanz aus Methylalkohol zu 107—108°, nach längerem Erhitzen der Substanz auf 110° zu 113° an).

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1992 g Substanz gaben 0,1659 g H_2O und 0,4778 g CO_2.

H berechn. f. $C_{10}H_{16}O_2N$ = 9,35 % H gef. = 9,32 %.

C » » » = 65,51 % C » = 65,42 %.

0,1208 g Substanz gaben 8 ccm N bei 20° und 745 mm.

N berechn. f. $C_{10}H_{16}O_2N$ = 7,64 % N gef. = 7,45 %.

Diese sehr bequeme Methode der Salzsäureabspaltung bietet den Vorteil, daß man bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten kann. Ihre Anwendung dürfte also besonders in solchen Fällen von Nutzen sein, wo es sich um sehr labile Oxyoxime handelt, die beim Erhitzen leicht in amorphe Modifikationen übergehen, was man bei andern Abspaltungsmitteln, die ein Erhitzen der Substanz erfordern, nicht vermeiden kann.

4. Benzoylverbindung des Oxyoxims aus β-Terpineolnitrosochlorid.

Ein g Oxyoxim wurde in Natronlauge unter möglichst wenig Erwärmen gelöst und mit der berechneten Menge

Benzoylchlorid versetzt. Beim Abkühlen schied sich ein dickes Öl aus, welches nach längerem Stehen von der überschüssigen Natronlauge getrennt wurde. Beim Reiben mit einem Glasstab erstarrte es zu einem Kristallbrei, welcher abgesaugt, mehrmals mit Ammoniak gewaschen und schließlich aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert wurde. F 122—123°.

5. Reduktionsversuch nach Paal.

1/2 g Oxyoxim wurde in Methylalkohol gelöst und in einer Paalschen Ente mit naszierendem Wasserstoff bei Gegenwart von coll. Palladium geschüttelt. Die Substanz nahm jedoch keinen Wasserstoff auf. Nach der Entfernung des Palladiums schied sich beim Verdunsten des Alkohols ein kristallinischer Körper aus, welcher sich durch seinen Schmelzpunkt von 110° als Ausgangsmaterial erwies.

B. Untersuchungen über den Einfluss der Natur des Hydrolysierungsmittels auf die Hydrolyse des Oxyoxims aus β-Terpineolnitrosochlorid.

1. Die Hydrolyse des Oxyoxims mit Schwefelsäure und mit Oxalsäure wurde nach der Vorschrift von Schmitz[1]) ausgeführt:

Das aus 5 g Nitrosochlorid durch Salzsäureabspaltung gewonnene Oxyoxim wurde mit 40 ccm heißgesättigter Oxalsäurelösung oder mit 10 % Schwefelsäure versetzt und durch die Flüssigkeit Wasserdampf geleitet. In beiden Fällen ging ein farbloses Öl über, welches schwerer war als Wasser. Jedoch war die Ausbeute des auf diese Weise gewonnenen Hydrolysierungsproduktes sehr gering, weil ein großer Teil des Oxyoxims unter dem Einfluß der Säure verharzte. Viel

1) Schmitz, Diss. Göttingen 1905.

geringer wurde die Verharzung, als ich von dem durch Äthylalkohol abgespaltenen kristallinischen Oxyoxim ausging. Auch zeigte es sich, daß bei Anwendung der stärker wirkenden Schwefelsäure die Ausbeute eine viel bessere war, sodaß ich mich bei späteren Versuchen, als die Identität der auf verschiedene Weise gewonnenen Hydrolysierungsprodukte erwiesen war, ausschließlich derselben als Hydrolysierungsmittel bediente.

2. Überführung des Hydrolysierungsproduktes in das Semicarbazon.

Das mit Wasserdampf übergetriebene Hydrolysierungsprodukt aus dem Oxyoxim F 110° wurde mit sehr konz. Semicarbazidlösung versetzt und zu dem Gemisch Methylalkohol bis zur Lösung des Öles gefügt. Nach einem Tage schied sich das Semicarbazon in geringer Ausbeute aus. Nach dem Abfiltrieren erhielt ich aus dem Filtrat beim Stehenlassen noch eine zweite Fällung von Semicarbazon. Die Übereinstimmung des Schmitzschen sog. Ketonsemicarbazones (durch Einwirkung von Schwefelsäure erhalten) mit dem Aldehydsemicarbazon (bei der Hydrolyse mit Oxalsäure erhalten) zeigte sich in folgenden Punkten: Beide besitzen eine sehr geringe Bildungsgeschwindigkeit. Beide sind in Methylalkohol, aus dem sie umkristallisiert wurden, gleich löslich. Ihr Schmelzpunkt beträgt 218° (also derjenige des Schmitzschen Ketonsemicarbazons), eine Mischprobe der beiden Semicarbazone zeigt keine Schmelzpunktserniedrigung.

3. Überführung des Hydrolysierungsproduktes in das Oxim.

Aus dem Semicarbazon wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure der Ausgangskörper regeneriert, mit Wasserdampf abdestilliert, aus der wässerigen Lösung mit

Äther extrahiert und durch Abdestillieren des Äthers rein erhalten. Zu dem Keton fügte man ein Gemisch einer sehr konz. Hydroxylaminchlorhydratlösung mit der berechneten in Methylalkohol gelösten Menge Kalilauge, und ließ das Ganze zwei Stunden unter Rückfluß kochen. Dann wurde die Lösung auf Eiswasser gegossen, wobei das Oxim sich ölig ausschied. Nach dem Ausäthern des Gemisches und Abdestillieren des Äthers, zuletzt im Vakuum, erstarrt das Oxim. Es wurde gereinigt durch Lösen in kaltem Äther und langsames Verdunstenlassen des letzteren. Der Schmelzpunkt betrug sowohl bei dem sog. Aldoxim (aus dem durch Hydrolyse mit Oxalsäure gewonnenen Produkt hergestellt) als auch bei dem Ketoxim (aus dem Hydrolysierungsprodukt mit Schwefelsäure) 120—124°. Eine Mischprobe der beiden Oxime zeigte keine Schmelzpunktsdepression, die beiden Körper sind somit als identisch zu betrachten.

C. Untersuchungen über den Charakter des Hydrolysierungsproduktes aus dem aus β-Terpineolnitrosochlorid erhaltenen Oxyoxim.

1. Nachweis, daß das Hydrolysierungsprodukt keinen Aldehydcharakter hat.

Das aus dem Hydrolysierungsprodukt gewonnene Oxim wurde mit Schwefelsäure erhitzt. Dabei fand nicht Nitrilbildung statt, sondern Hydrolyse der Oximgruppe. Der wiedergewonnene Ausgangskörper wurde mit Wasserdampf destilliert und durch Überführung in das Semicarbazon vom Schmelzpunkt 218° identifiziert.

Fuchsinschwefelige Säure wurde durch das Hydrolysierungsprodukt nicht gefärbt.

Bei Einwirkung von schwach ammoniakalischer Silbernitratlösung schied die Substanz keinen Silberspiegel ab.

2. Nachweis, daß in dem Hydrolysierungsprodukt nicht das Tetrahydro-p-Acetyltoluol $C_9H_{14}O$, sondern ein Keton $C_{10}H_{16}O$ vorliegt.

Dieser Nachweis erfolgte durch die Analyse der Derivate des Hydrolysierungsketones, nämlich des Semicarbazones und Oximes. Die Analyse des Semicarbazones lieferte folgende Werte:

0,1609 g Substanz gaben 0,1233 g H_2O und 0,3667 g CO_2.

H berechn. f. $C_{11}H_{17}N_3O$ = 8,26 %
H » » $C_{10}H_{17}N_3O$ = 8,73 %
} H gef. = 8,58 %.

C berechn. f. $C_{11}H_{17}N_3O$ = 63,67 %
C » » $C_{10}H_{17}N_3O$ = 61,51 %
} C gef. = 63,85 %.

Die Analyse des Oximes ergab folgende Werte:

0,2910 g Substanz gaben 0,2426 g H_2O und 0,7753 g CO_2.

H berechn. f. $C_{10}H_{14}NOH$ = 9,15 %
H » » $C_9H_{14}NOH$ = 9,8 %
} H gef. = 9,32 %.

C berechn. f. $C_{10}H_{14}NOH$ = 72,65 %
C » » $C_9H_{14}NOH$ = 70,6 %
} C gef. = 72,84 %.

Dieselbe Tatsache ergab sich beim Vergleich der Schmelzpunkte der betreffenden Derivate:

Der Schmelzpunkt des Semicarbazones von Tetrahydro-p-Acetyltoluol beträgt 160—161°, das Hydrolysierungsprodukt liefert ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 218°. Noch größer ist die Differenz der Schmelzpunkte bei den Oximen: Das Tetrahydro-p-Acetyltoluoloxim zeigt einen Schmelzpunkt von 51°, das Hydrolysierungsprodukt liefert ein Oxim vom Schmelzpunkt 120—124°.

Aus den gefundenen Analysenwerten ergab sich also, daß die analysierten Semicarbazone und Oxime von einem Ausgangsketon $C_{10}H_{14}O$ abstammen mußten.

3. Additionsversuche an die vermutete Doppelbindung des Hydrolysierungsproduktes.

Reduktionsversuch nach Paal mit dem Keton $C_{10}H_{14}O$.

Das aus dem Semicarbazon regenerierte ganz reine Keton wurde mit nasz. Wasserstoff bei Gegenwart von coll. Palladium geschüttelt. Bei einigen Versuchen war es dabei in Wasser suspendiert, bei einigen in Methylalkohol gelöst. Es wurde jedoch in keinem Falle Wasserstoff absorbiert. Nach längerem Schütteln wurde die Substanz mit Wasserdampf destilliert und das Destillationsprodukt mit Semicarbazidlösung versetzt, es schied sich das zu dem Ausgangsketon gehörige Semicarbazon F 218° aus.

Additionsversuch von Salzsäure an das Ketoxim $C_{10}H_{14}NOH$.

$^1/_2$ g Substanz wurde in Ligroin gelöst und in die Lösung trockne Salzsäure eingeleitet. Dabei schied sich eine ölige Substanz ab, die nach dem Abgießen des Ligroins kristallinisch wurde. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol zeigte sie den für das Ausgangsoxim charakteristischen Schmelzpunkt von 120—124°, es hatte also keine Anlagerung von Salzsäure an das Oxim stattgefunden.

Additionsversuch von Brom an das Oxim $C_{10}H_{14}NOH$.

$^3/_{10}$ g Oxim wurden in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und gut gekühlt. Die Lösung wurde tropfenweise mit einem Äquivalent Brom, ebenfalls in Eisessig gelöst, versetzt. Es trat zwar Entfärbung der Substanz ein und beim Eingießen in Eiswasser schied sich ein dickes Öl aus, welches sich jedoch so schnell zersetzte, daß es sich zur weiteren Untersuchung nicht eignete.

Lebenslauf.

Ich, Johanna Wolff, bin am 31. Januar 1888 zu Kattowitz (O.-S.) geboren. Ostern 1895 trat ich in die Städtische Höhere Mädchenschule zu Kattowitz ein, die ich nach 9 Jahren verließ, um in das dortige Städtische Lehrerinnenseminar überzugehen. Nach dreijährigem Besuch des Seminars bestand ich am 18. März 1907 die Unterrichts-Befähigungsprüfung für mittlere und höhere Mädchenschulen. Nach zweijähriger Unterrichtstätigkeit und einem einjährigen Aufenthalt in England bezog ich Ostern 1910 die Universität Göttingen, wo ich auf Grund meines Lehrerinnenzeugnisses immatrikuliert wurde. Ostern 1912 legte ich nach privater Vorbereitung die Reifeprüfung an der Städtischen Oberrealschule zu Breslau ab. Dann studierte ich noch weitere 5 Semester Chemie in Göttingen, wo ich Herbst 1914 meine Studien abschloß.

Ich habe die Vorlesungen und Praktika folgender Herren besucht:

Berthold, Borsche, Ehlers, Kötz, Riecke, Rümelin, Sielisch, Tammann, Wallach.

Allen meinen verehrten Lehrern bin ich zu stetem Danke verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 5

I. Derivate des α-Terpineols.

Theoretischer Teil 7

A. Untersuchungen über den Einfluß HCl-abspaltender Mittel auf α-Terpineolnitrosochlorid 7

B. Beziehungen einiger Carvonderivate zu Derivaten des α-Terpineols . . . . . } 17

C. Beziehungen einiger Carvonderivate zu Derivaten des Pinolhydrats . . . . . }

Zusammenfassung 23

Experimenteller Teil 26

Zu IA.

1. Darstellung von α-Terpineolnitrosochlorid . . . 26
2. Einwirkung von Na-Methylat auf α-Terpineolnitrosochlorid 26
3. Einwirkung von Na-Acetat auf α-Terpineolnitrosochlorid 27
4. Identifizierung des durch Na-Acetat erhaltenen Cineoloxims mit dem Cusmanoschen Oxim . . . 28
   a) Durch Oxydation mit CrO_3 28
   b) Durch Einwirkung von Mineralsäuren . . . 30

Zu IB.

1. Darstellung von d- und i-Oxy(8)Carvotanaceton . 31
2. Reduktion von d- und i-Oxy(8)Carvotanaceton zu Oxytetrahydrocarvon 32
3. Semicarbazone von d-Oxy(8)Carvotanaceton und d-Oxytetrahydrocarvon 32

Seite

4. Oximierung der vier Oxyketone 33
5. Identifizierung des aus α-Terpineolnitrosochlorid gewonnenen Oxyoxims mit dem i-Oxy(8)Carvotanacetonoxim 34
Reduktion der beiden Oxy(8)Carvotanacetonoxime 35
Einwirkung von HCl auf die beiden Oxy(8)Carvotanacetonoxime 36

Zu I C.

1. Reduktion der vier Oxyketone mit Na+Alkohol . 37
2. Identifizierung der entstandenen Dioxyterpane mit Rupes und Wallachs Glykol 38

II. Derivate des β-Terpineols.

Theoretischer Teil 39

A. Untersuchungen über das aus β-Terpineolnitrosochlorid gewonnene Oxyoxim 39
B. Untersuchungen über den Einfluß der Natur des Hydrolysierungsmittels auf den Verlauf der Hydrolyse des Oxims 40
C. Untersuchungen über den Charakter des Hydrolysierungsproduktes 42
1. Beweis, daß kein Aldehyd vorliegt 42
2. Beweis, daß nicht das Tetrahydro-p-Acetyltoluol $C_9H_{14}O$ vorliegt 42
3. Beweis, daß nicht Menthocarvon vorliegt . . . 45
4. Untersuchungen über die Anzahl der Doppelbindungen 47
Zusammenfassung 48

Experimenteller Teil 50

Zu II A.

1. Darstellung von α-Terpineolnitrosochlorid . . . 50
2. Einwirkung von Na-Methylat oder Na-Acetat auf das Nitrosochlorid : 50
3. Darstellung des kristallinischen Oxyoxims . . . 50
4. Benzoylierung des kristallinischen Oxyoxims . . 51
5. Reduktionsversuch nach Paal 52

Seite

Zu IIB.

1. Hydrolyse des Oxyoxims 52
2. Überführung des Hydrolysierungsproduktes in das Semicarbazon 53
3. Überführung des Hydrolysierungsproduktes in das Oxim 53

Zu IIC.

1. Nachweis, daß das Hydrolysierungsprodukt keinen Aldehydcharakter hat 54
2. Nachweis, daß das Hydrolysierungsprodukt ein Keton $C_{10}H_{14}O$ ist 54
3. Additionsversuche an die vermutete Doppelbindung 55